

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3346060 A1

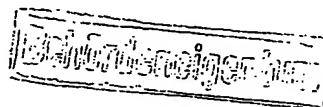
⑳ Aktenzeichen: P 33 46 060.4  
㉑ Anmeldetag: 21. 12. 83  
㉒ Offenlegungstag: 4. 7. 85

⑤ Int. Cl. 4:  
C 08 F 20/52  
C 08 F 2/44  
C 08 L 33/24  
C 08 K 5/53  
C 08 J 9/04

DE 3346060 A1

㉗ Anmelder:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉘ Erfinder:  
Baumgartner, Ehrenfried, Dr., 6100 Darmstadt, DE;  
Besecke, Siegmund, Dr., 6104 Seeheim-Jugenheim,  
DE; Gänzler, Wolfgang, Dr., 6100 Darmstadt, DE



⑤4 Flammgeschützter Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Flammgeschützte Polyacryl- oder Polymethacrylimid-schaumstoffe, die zu wenigstens 70 Gew.-% aus cyclischen (Meth)acrylimideinheiten aufgebaut sind, enthalten wenigstens 1 Gew.-% Phosphor, der wenigstens teilweise in Form einer Phosphorverbindung  $XCH_2-PO(OR)_2$  vorliegt, worin R Methyl-, Äthyl- oder Chlormethylreste und X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxyl- oder RO-CO-Gruppe sind. Zusätze von Metall(meth)acrylaten wirken rauchgasmindernd.

DE 3346060 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNESDRUCKEREI 05. 85 508 027/74

14/70



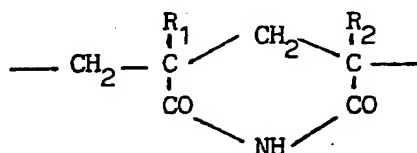
2. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat Einheiten eines Metallacrylats oder -methacrylats enthält.
- 5 3. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Metallacrylat oder -methacrylat von einem Alkali- oder Erdalkalimetall oder Zink oder Blei oder Zirkon ableitet.
- 10 4. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Metallacrylat oder -methacrylat von den Metallen Na, K, Mg oder Ca ableitet.
- 15 5. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff, nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß am Aufbau des Mischpolymerisats Maleinsäure, Itakonsäure oder deren Anhydride beteiligt sind.
- 20 6. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er halogenfreie organische Phosphorverbindungen enthält.
- 25 7. Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phosphorverbindung die formelmäßig angegebene Struktur hat, worin X die Gruppe  $\text{CH}_3\text{O-CO-}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CO-}$  oder ein Wasserstoffatom ist.
- 30 8. Verfahren zur Herstellung des Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 7, durch radikalische Polymerisation eines aus mindestens 20 Gew.% Acryl- und/oder Methacrylsäure, einem oder

3346060

.3

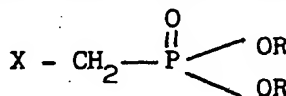
5

10



20

daß eine organische Phosphorverbindung der Struktur



30

21.10.83

3346060

4

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einer Form mit Formwänden aus Glas oder Metall durchgeführt wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Form während der Polymerisation in ein Wasserbad eingetaucht wird.
- 10 11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Harnstoff oder Formamid verwendet bzw. mitverwendet werden.

15

20

25

30

BAD ORIGINAL

11590

21.12.83

3346060

5

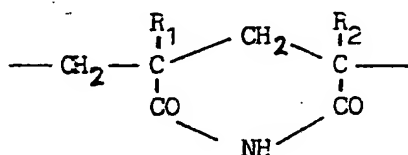
Flammgeschützter Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoff  
und Verfahren zu seiner Herstellung

---

5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft flammgeschützte Polyacryl- oder Polymethacrylimidschaumstoffe, bestehend aus einem Polymerisat mit wiederkehrenden Einheiten der Struktur

10



15

worin  $R_1$  und  $R_2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten, oder einem Mischpolymerisat aus wenigstens 70 Gew.-% Einheiten der obigen Struktur und bis zu 30 Gew.-% Einheiten eines oder mehrerer anderer äthylenisch ungesättigter Comonomerer und wenigstens 1 Gew.-% Phosphor, der wenigstens zum Teil in Form einer organischen Phosphorverbindung vorliegt.

Polyacryl- bzw. Polymethacrylimidschaumstoffe zeichnen sich durch hohe Wärmeformbeständigkeit und Druckfestigkeit aus. Sie eignen sich hervorragend zur Herstellung von hoch belastbaren Verbundkörpern durch Aufbringen von faserverstärkten Deckschichten.

30

# Stand der Technik

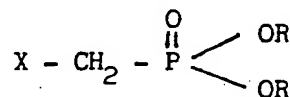
Aus der DE-B 20 47 096 ist ein flammgeschützter Polymethacrylimidschaumstoff bekannt, der durch Erhitzen eines Mischpolymerisats aus Methacrylnitril, Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Maleinsäureanhydrid mit einem Gehalt an Ameisensäure als Treibmittel und an Phosphorsäure und Dibrompropylphosphat als flammhemmenden Zusätzen hergestellt worden war. Beim Erhitzen auf 150 bis 250° cyclisieren die Methacrylnitril- und Methacrylsäureeinheiten zu Methacrylimideinheiten der oben angegebenen Struktur ( $R_1 = R_2 = CH_3$ ). Der Phosphorgehalt des Schaumstoffes beträgt 1,5 bis 3 Gew.-%.

Nach dieser Druckschrift hergestellte Schaumstoffe sind unter der Handelsbezeichnung "Rohacell S<sup>®</sup>" in den Handel gekommen.

## Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von flammgeschützten Polyacryl- und Polymethacrylimidschaumstoffen zu erleichtern und die Wasseraufnahme derartiger Schaumstoffe zu vermindern, jedoch die thermischen und mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu nicht flammgeschütztem Poly(meth)acrylimidschaumstoffen nicht zu beeinträchtigen.

Es wurde gefunden, daß flammgeschützte Polyacryl- und Polymethacrylimidschaumstoffe der eingangs angegebenen Zusammensetzung diese Aufgabe erfüllen, wenn sie als organische Phosphorverbindung eine Verbindung der Struktur



enthalten, worin R gleiche oder verschiedene Reste aus der

21.12.83

3346060

7  
- 2 -

Gruppe Methyl, Äthyl und Chlormethyl sind und X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Gruppe  $RC-CO-$  ist.

5     Vorteile und Anwendungsgebiete

Die bekannten flammgeschützten Polymethacrylimidschaumstoffe enthalten freie Phosphorsäure als wesentlichen Bestandteil der flammhemmenden Zusätze. Sie sind dadurch sehr hydrophil und vermögen große Mengen Wasser aufzunehmen, wodurch ihre technologischen Eigenschaften erheblich beeinträchtigt werden. Die mechanischen Eigenschaften, z.B. die Druckfestigkeit bei höheren Temperaturen, werden nachhaltig verschlechtert. Eine ähnliche Wirkung üben organische Phosphonsäuren und andere stark polare organische Phosphorverbindungen aus. Selbst unpolare Phosphorverbindungen, wie Phosphofane, verursachen die gleichen Nachteile.

Ein weiterer Nachteil der meisten bisher verwendeten flamm-schützenden Zusätze tritt bei der Herstellung des schäumbaren Vorprodukts durch Polymerisation von Vinylmonomeren in einer Hohlform, die in ein Wasserbad eingetaucht ist, in Erscheinung. Er beruht auf einer Verminderung der Haftung zwischen dem polymerisierenden, noch ungeschäumten Vorprodukt und den Formwänden aus Glas oder Metall, zwischen denen die Vorprodukte üblicherweise hergestellt werden. Das Vorprodukt löst sich während seiner Herstellung von den Formwänden ab, was wiederum andere Schwierigkeiten nach sich zieht. Aus nicht geklärten Gründen wird nämlich das Polymerisat im Bereich der Ablösungsstellen inhomogen, erkennbar an weißen Stellen, die



21.12.63

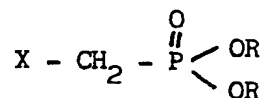
3346060

8

-X-

beim Erhitzen nicht oder nur begrenzt aufschäumen. Inhomogenitäten mit der gleichen Folge entstehen auch an Stellen, wo Wasser in den durch Polymerisatablösung entstandenen Spalt eindringt. Schon eine oder wenige Ablösungsstellen können  
5 einen ganzen Polymerisatansatz unbrauchbar machen, weil aus dem inhomogenen Vorprodukt kein gleichmäßig geschäumtes Endprodukt mehr herstellbar ist.

Daraus mußte der Schluß gezogen werden, daß Phosphorverbindungen grundsätzlich sowohl die Wasseraufnahme erhöhen, als auch weichmachend wirken. Darüberhinaus scheinen sie zum  
10 größten Teil Polymerisationsprobleme der erwähnten Art hervorzurufen. Auch von stärker hydrophoben Phosphorverbindungen mit größeren aliphatischen oder aromatischen Resten  
15 war kein besseres Eigenschaftsbild zu erwarten, weil man von diesen Verbindungen wegen ihres geringeren Phosphorgehaltes entsprechend mehr einsetzen mußte, wobei ihre bekannte Weichmacherwirkung um so mehr in Erscheinung treten mußte. Umso überraschender war die Feststellung, daß die durch die  
20 Formel



gekennzeichneten Phosphonsäureester die oben geschilderten  
25 Nachteile nicht herbeiführen, obwohl sie wasserlöslich sind und eine stark hydrophilisierende Wirkung zu befürchten war. Dagegen ist ihre flammhemmende Wirkung hervorragend.

30

21.12.83

3346060

9

- 2. -

- Die vorteilhafte Wirkungskombination der genannten Phosphorsäureester zeigt sich beim Vergleich der Eigenschaften der neuen Schaumstoffe mit solchen, die a) keine flammhemmenden Zusätze, b) stark polare Phosphorverbindungen entsprechend
- 5 Beispiel 8 der DE-PS 20 47 096, c) unpolare organische Phosphorverbindungen enthalten. Alle verglichenen Schaumstoffe hatten Dichten zwischen 50 und 60 kg/m<sup>3</sup> und eine vergleichbare Zusammensetzung des Basispolymerisats.

10

15

20

25

30

BAD ORIGINAL

21.12.83

3346060

10

Tabelle

Schaumstoff- typ	Flammschutz- mittel		Brand- eigen- schaften nach FAR-Test 25.853a	Druck- festig- keit bei 180°C (N/mm <sup>2</sup> )	Wasser- aufnahme nach 50 Tagen (Vol.%)
	Art	Menge (Gew.%)			
Erfindungsgemäße Schaumstoffe, her- gestellt aus Misch- polymerisat von Methacrylsäure und Methacrylnitril (56:44 Gew.T.) mit 0,5 Gew.% Mg-Meth- acrylat; Alkohole als Treibmittel	Dimethyl- methar- phosphonat	10	bestanden	0,38	21,2
	Alkoxy-carbonyl- methanphos- phonsäure- diäthylester	15	bestanden	0,26	21,9
a) Schaumstoff nach DE 27 26 260, Polymerisatzu- sammensetzung wie oben	ohne		nicht bestanden	0,38	17
b) Schaumstoff nach DE 26 47 098, Beispiel 8	Phosphorsäure 10 Tris(dibrom- propyl)phosphat 5		bestanden	0,10	45
c) Schaumstoff wie nach Erfindung, jedoch anderes Flammschutzmittel	Phospholan 10		nicht bestanden	0,10	56

Ebens. wie Phospholan erwiesen sich zahlreiche andere organische Phosphorverbindungen, die in anderen Fällen als flammhemmende Zusätze wirksam sind, aus verschiedenen Gründen als unbrauchbar, z.B. wegen unzureichender Löslichkeit, Störung der Polymerisation oder der Aufschäumung oder wegen unzureichender Flammschutzwirkung. Das gilt z.B. für Triphenylphosphin, -phosphinoxid, -phosphat, -phosphit, Benzolphosphonsäure und Propanphosphonsäure.

Ein weiterer überraschender Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäureester liegt in der Vermeidung der Probleme, die sich aus der unzureichenden Haftung des Vorprodukts an den Wänden der Polymerisationsform ergeben. Das Vorprodukt  
5 läßt sich ebenso homogen herstellen wie in Abwesenheit von Flammenschutzmitteln.

Der aus DE-PS 27 26 260 bekannte Zusatz eines Metallsalzes, wie Magnesiummethacrylat, der sonst zur Einstellung der  
10 Schaumstoffdichte dient, hat im vorliegenden Fall den zusätzlichen überraschenden Vorteil, daß er die Rauchentwicklung bei Feuer- einwirkung auf die erfindungsgemäßen Schaumstoffe vermindert. Das gilt insbesondere für Metallsalzmengen über 1 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-T. des Monomergemisches. Vorzugsweise  
15 werden mindestens 2 Gew.-% eingesetzt, in der Praxis meistens Mengen von 2 bis 5 Gew.-%. Überraschenderweise üben Maleinsäure, Itakonsäure und ihre Anhydride eine ähnliche Wirkung auf die Rauchgasentwicklung aus wie die Metallsalze. Wegen ihres vorteilhaften Eigenschaftsbildes eignen sich die neuen  
20 Schaumstoffe im besonderen Maße zur Herstellung von Schichtwerkstoffen, die auf einem Kern aus dem Schaumstoff ein- oder beidseitig auflaminierte Deckschichten aus Metall, thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, gegebenenfalls mit verstärkenden Fasereinlagen, tragen. Ein bevorzugtes  
25 Verfahren zur Herstellung solcher Schichtwerkstoffe ist die sog. "Prepregtechnik"; vgl. DE-OS 28 22 884 und 28 22 885. Die Schichtwerkstoffe finden Anwendung beim Bau von leichten Konstruktionen, für die hohe Anforderungen der Brandsicherheit gelten, wie im Fahrzeug-, Flugzeug- und Schiffsbau und der  
30 Raumfahrttechnik.

21-12-83

3346060

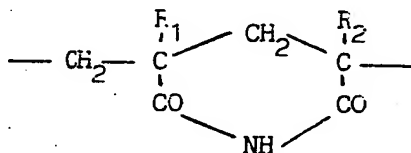
12

- 2 -

# Herstellung der neuen Schaumstoffe

Polyacryl- und Polymethacrylimidschaumstoffe werden durch  
mehrstündiges Erhitzen eines meist tafelförmigen Vorproduktes  
auf 150 bis 250°C erzeugt. Es entstehen Schaumstoffe mit einem  
Raumgewicht zwischen 20 und 500 kg/m³. Alle für die Schaum-  
stoffeigenschaften erforderlichen Zusatzstoffe werden bereits  
in das tafelförmige Vorprodukt eingearbeitet, in der Regel  
durch Zugabe der Zusatzstoffe zu einem Gemisch aus Acryl- bzw.  
Methacrylmonomeren und Treibmitteln, aus dem durch radika-

Die charakteristischen wiederkehrenden Einheiten der Polymeri-  
sate oder Mischpolymerisate, aus denen die Kunststoffmatrix  
der Schaumstoffe besteht, haben die Struktur eines cyclischen  
Imids



worin  $\text{F}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-  
gruppe bedeuten. Wenn dem Polymerisat Acrylmonomere zugrunde-  
liegen, sind  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Wasserstoffatome. Bevorzugt werden  
jedoch Methacrylmonomere eingesetzt, die zu Methacrylimidein-  
heiten mit  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$  führen. Gemischte Imideinheiten mit  
 $\text{R}_1 = \text{H}$  und  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  oder  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$  und  $\text{R}_2 = \text{H}$  entstehen beim  
gleichzeitigen Einsatz von Acryl- und Methacrylmonomeren.

Die verschiedenen polymeranalogen Reaktionen, die zur Bildung der genannten Imideinheiten führen können, sind in der DE-PS 18 17 156 ausführlich dargestellt worden. Unter diesen hat die intramolekulare Cyclisierung von Mischpolymerisaten aus Acryl- oder Methacrylsäure und Acryl- oder Methacrylnitril die größte technische Bedeutung. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich daher überwiegend auf die Herstellung der Schaumstoffe aus derartigen Monomerengemischen, jedoch lassen sie sich in entsprechender Weise auf andere Monomerengemische, die zu imidisierbaren Vorprodukten führen, übertragen. Diese Gemische enthalten beispielsweise Einheiten des Acryl- oder Methacrylamids anstelle von Acryl- oder Methacrylnitril. Vorzugsweise liegen den Schaumstoffen Monomerengemische zugrunde, die wenigstens 20 Gew.% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) Acryl- und/oder Methacrylsäure neben einem oder mehreren anderen ungesättigten Monomeren enthalten. Besonders bevorzugte Monomerengemische sind aus Acryl- oder/und Methacrylsäure und Acryl- oder/und Methacrylnitril in einem Molverhältnis zwischen 2 : 3 und 3 : 2 zusammengesetzt.

Da die Umwandlung der polymerisierten Monomeren in Acryl- oder Methacrylimidgruppen während des Erhitzens des Vorsproduktes und des Aufschäumens nicht immer vollständig abläuft, enthalten die Polymerisate bzw. Mischpolymerisate, aus denen der Schaumstoff aufgebaut ist, häufig geringe Anteile der ursprünglichen Monomereinheiten. Weitere nicht imidartige Einheiten können von zusätzlich mitverwendeten Comonomeren stammen, deren polymerisierte Einheiten schwerer oder gar nicht in cyclische Imidgruppen überführbar sind. Dazu gehören z.B. die Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niederen Alkoholen (1 bis 4 C-Atome), Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinyl-

21.10.83

3346060

14

- 12 -

pyrrolidon, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid usw. Der Anteil der nicht imidartigen Comonomereinheiten soll 30 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% nicht übersteigen.

- 5 Zum Aufschäumen des Vorprodukts während der Umwandlung in ein imidgruppenhaltiges Polymer dienen Treibmittel, die bei 150 bis 250°C durch Zersetzung oder Verdampfung eine Gasphase bilden. Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid, setzen beim Zerfall Ammoniak oder Amine frei, die sich mit dem Polymerisat unter Bildung von Imidgruppen umsetzen können. Daher braucht das Monomerengemisch nicht in jedem Fall so zusammengesetzt zu sein, daß es vollständig in Poly(meth)acrylimid überführbar ist, sondern es kann z.B. ein stöchiometrischer Überschuß von Acryl- oder Methacrylsäure vorliegen. Selbst Homopolymerisate der Acryl- oder Methacrylsäure lassen sich bei ausreichendem Einsatz der genannten Treibmittel mit Amidstruktur vollständig zu Poly(meth)acrylimid umsetzen. Sofern die Mitwirkung des Treibgases an der Imidbildung nicht erforderlich ist, können stickstofffreie Treibmittel, z.B. Ameisensäure, Wasser oder einwertige aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen, wie Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, tert. Butanol, Butanol-2, Isobutanol, Pentanole, Hexanole, usw. eingesetzt werden. Die Treibmittelmenge richtet sich nach der gewünschten Schaumstoffdicke und liegt im allgemeinen zwischen 25 2 und 15 Gew.Teilen je 100 Gew.Teile der Monomeren. Als Metallsalzzusätze, die gleichzeitig rauchgasmindernd wirken, können dem Monomerengemisch die Acrylate oder Methacrylate der Alkali- oder Erdalkalimetalle oder des Zinks oder Zirkons oder 30 Bleis oder andere Verbindungen der genannten Metalle, sofern

21.12.65

3346060

- 15 -

5 sie in dem Monomerenansatz löslich sind, zugesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, K-, Zn-, Mg- und Ca-Acrylat und -Methacrylat. Mengen von 2 bis 5 Gew.Teile der Monomeren bewirken eine deutliche Minderung der Rauchgasdichte bei der Brandprüfung gemäß FAR 25.853a.

10 Das Monomeregemisch enthält weiterhin einen radikalbildenden Initiator, wie Dibenzoylperoxid oder Azobisisobutyronitril, und wird vorzugsweise bei Temperaturen von 35 bis 120°C polymerisiert. Zweckmäßig ist die Polymerisation in Form von 1 bis 3 cm dicken Platten, die sich bei 150 bis 250°C zu entsprechend größeren Schaumstoffplatten expandieren lassen.

#### Die flammgeschützenden Zusätze

15 Für die flammhemmenden Eigenschaften des Schaumstoffes ist sein Gesamtgehalt an Phosphor von entscheidender Bedeutung. Er soll wenigstens 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schaumstoffes, betragen und liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 5 Gew.%.

20 Bei Flammeneinwirkung bildet sich an der Oberfläche des Polymerisats eine vermutlich aus Phosphoroxiden bestehende Schicht, die den weiteren Luftzutritt hemmt und dadurch die Verbrennung hindert. Da alle Phosphorverbindungen bei Flammeneinwirkung in die gleichen Phosphoroxide übergehen, ist die chemische Natur des eingebrachten Phosphors von  
25 geringerer Bedeutung für das Brandverhalten als der Gesamtgehalt an Phosphor. Die Wahl des phosphorhaltigen Flamm-  
schutzmittels richtet sich daher in erster Linie nach seiner  
Auswirkung auf die Herstellbarkeit und die Eigenschaften des  
30 Schaumstoffes.



Die erfindungsgemäß als Flammenschutzmittel eingesetzten Phosphonsäureester können gemeinsam mit anderen Flammenschutzmitteln eingesetzt werden, sofern sich diese nicht nachteilig auf die Schaumstoffeigenschaften auswirken. Beispielsweise kann 5 roter Phosphor mitverwendet werden, der sich durch einen Zusatz von hochdisperser Kieselsäure in dem flüssigen Monomergemisch gleichmäßig dispergieren läßt. Obwohl er weder hydrophilierend noch weichmachend wirkt, hat sich roter Phosphor als alleiniges Flammenschutzmittel in Poly- 10 (meth)acrylimidschaumstoffen weniger gut bewährt als in dem Monomergemisch lösliche organische Phosphorverbindungen. Roter Phosphor kann jedoch in Kombination mit diesem angewendet werden. Da die meisten anorganischen oder organischen Phosphorverbindungen entweder hydrophilierend oder weich- 15 machend wirken, lassen sie sich höchstens in geringer, allein nicht ausreichender Menge als Flammenschutzmittel neben den beanspruchten Phosphonsäureestern einsetzen. Diese enthalten in der Regel wenigstens die Hälfte, vorzugsweise 70 bis 100 % des in dem Schaumstoff enthaltenen Phosphors.

20 Die charakteristische Eigenschaft der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonsäureester ist ihr überraschend geringer Einfluß auf die Druckfestigkeit der Schaumstoffmatrix, insbesondere bei hohen Temperaturen. Eine denkbare Erklärung 25 für dieses Verhalten könnte darin liegen, daß diese Ester zwar mit dem Polymerisat des Vorproduktes, aber nicht mehr mit dem imidisierten Polymerisat verträglich sind und in die Schaumstoffporen ausgeschwitzt werden. Diese Unverträglichkeit dürfte auf das Fehlen längerer aliphatischer Reste oder auf 30 die verhältnismäßig stark polaren organischen Reste des

21.12.80

3346060

- 17 -

Phosphonsäureteils zurückzuführen sein. Jedoch soll die Erfindung nicht auf diese Bedeutung festgelegt werden.

5 Als Flammenschutzmittel der Formel  $XCH_2-PO(OR)_2$  werden die Methyl-, Chlormethyl- oder Äthylester der Methan-, Chlor-  
methan-, Hydroxymethanphosphonsäure oder der Methoxy-, Äthoxy- oder Chlormethoxy-carbonylmethanphosphonsäure einge-  
setzt. Der weichmachende Einfluß ist bei den Methylestern der  
10 Methanphosphonsäure und der Methoxycarbonyl- bzw. Ethoxycar-  
bonylmethanphosphonsäure am geringsten, weshalb diese Ester bevorzugt sind.

Obwohl Halogenatome die flammhemmende Wirkung noch verstärken, können sie im Brandfalle giftige und stark korrodierende Gase bilden, die im Katastrophenfalle eine zusätzliche Gefahr  
15 bilden. Aus diesem Grunde werden halogenfreie Flammschutz-  
mittel in den erfindungsgemäßen Schaumstoffen bevorzugt.

Chlormethylester und die Ester der Chlormethyl-Phosphonsäure sind daher trotz ihrer technologisch günstigen Wirkung in den bevorzugten Schaumstoffen der Erfindung nicht enthalten.

20 Die Flammenschutzmittel werden wie die übrigen Zusätze in den flüssigen Monomerenansatz eingebracht. Die erfindungsgemäßen Phosphonsäureester sind in den in Betracht kommenden Mono-  
merengemischen löslich und stören die Polymerisation nicht.  
Es wird angenommen, daß sie während der Polymerisation  
25 unverändert bleiben.

30

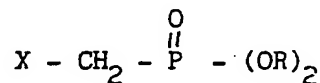
3346060

3346060

- 18 -

Beispiele 1.-5

5 Zu einem Gemisch aus gleichen Mol-Teilen an Methacrylsäure  
und Methacrylnitril (56,2 : 43,8 Gew.-Tl.) wurden als  
Treibmittel 3 Gew.Tl. Isopropanol und 1 Gew.Tl. tert.-Bu-  
tanol, als Initiatoren 0,05 Gew.Tl. tert.-Butylperpivalat  
und 0,1 Gew.Tl. Dibenzoylperoxid zugesetzt. Verschiedene  
Flammschutzmittel wurden in Mengen von 10 - 15 Gew.Tl. und  
Mg-dimethacrylat zwischen 0 - 0,5 Gew.Tl. zugesetzt; siehe  
10 Tabelle 1.  
Diese Mischungen wurden bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten  
der Größe 50 x 50 cm und einer 2,2 cm dicken Randabdichtung  
gebildeten Kammer polymerisiert und nach dem Tempern bei  
100°C 3 Stunden bei 170 - 220°C geschäumt. Als Flammschutz-  
15 mittel wurden Verbindungen der Formel



20 eingesetzt.

25

30

Tabelle 1: Zusammensetzung der Polymerisationsansätze

Beispiel	Flammschutzmittel	$XCH_2PO(OR)_2$	Methacryl-säure	Methacryl-nitril	Isopropanol	tert. Butanol	Mg-dimethacrylat	
	X	R	Menge [Gew. Tle.]	[Gew. Tle.]	[Gew. Tle.]	[Gew. Tle.]	[Gew. Tle.]	
1	H	$CH_3$	10	56,2	43,8	3	1	0,5
2	$-CO-O-C_2H_5$	$C_2H_5$	15	56,2	43,8	3	1	0,5

Vergleichs-Versuche

Andere Flammschutzmittel	Bezeichnung	Menge [Gew. Tle.]
3	Phospholan **	10
4	ohne	-
5	ohne	-

\* = Formamid

\*\* = Ethoxy-carbonylmethanphosphon-säure-diethylester

21.12.83

-20-

3346060

Tabelle 2:    Schäumbedingungen

Beispiel	Schäumtemperatur [°C]	Schäumzeit [h]	Schaumdichte [mg/m³]
1	200°C	3	50 - 60
2	200°C	3	50 - 60
3	200°C	3	50 - 60
4	220°C	3	50 - 60
5	190°C	3	50 - 60

2108

Tabelle 3:    Eigenschaften

Beispiel	Druckfestigkeit		Wärmeform- beständigkeit [°C]	Wasseraufnahme nach 7 Tagen unter Wasser [Gew. %]
	bei 23°C [N/mm²]	bei 180°C [N/mm²]		
1	1,07	0,38	200	93,4
2	0,78	0,26	187	108
3	0,55	< 0,05	185	498
4	0,82	0,38	205	100
5	0,8	< 0,05	175-180	80-120

Tabelle 4: Flammsechutzeigenschaften der Schaumstoffe nach Beispielen 1 bis 8

Beispiel	FAR-Test 25.853a (max. Abbrandlänge < 150 mm)	Rauchgasdichte-Test ( $D_s$ nach 4 Min < 200) ohne Beflammung	mit Beflammung
1	116 mm - bestanden	114 - bestanden	222 - nicht bestanden
2	104 mm - bestanden	69 - bestanden	139 - bestanden
3 (Vergleich)	152 mm - nicht bestanden	(66)	(209)
4 (Vergleich)	abgebrannt		
5 (Vergleich)	abgebrannt		
6		81 - bestanden	190 - bestanden
7		95 - bestanden	172 - bestanden
8	101 - bestanden	127 - bestanden	185 - bestanden

Beispiele 6-8

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen wurden Gemische polymerisiert, die sich von dem Gemisch gemäß Beispiel 1 wie folgt unterscheiden:

Beispiel 6: zusätzlich 1 Gew.Tl. Zink-dimethacrylat

Beispiel 7: zusätzlich 1 Gew.Tl. Maleinsäure

Beispiel 8: 4 Gew.Tle. Harnstoff, 2 Gew.Tle. Isopropanol, 0,25 Gew.Tle. Alkylmethacrylat statt tert.-Butanol/Isopropanol-Gemisch.

Die erhaltenen Schaumstoffe hatten folgende Raumgewichte:

Beispiel 6: 58 kg/m<sup>3</sup>; Beispiel 7: 50 kg/m<sup>3</sup>; Beispiel 8: 52 kg/m<sup>3</sup>.

Beispiele 9-23

Die nachfolgenden Beispiele zeigen die Verminderung der Rauchgasdichte  $D_s$  bei Beflammung in Anlehnung an den FAR-Test 25.853a, bezogen auf das Raumgewicht. Bei Schaumstoffen gleicher Zusammensetzung nimmt die Rauchgasdichte proportional zum Raumgewicht zu. Daher ist bei Schaumstoffen mit rauchgasmindernden Zusätzen als Vergleichswert ein Schaumstoff gleichen Raumgewichts ohne den Zusatz, jedoch sonst gleicher Zusammensetzung zugrunde zu legen. Eine Verbesserung der Rauchgasdichte ist in der Graphik, in der die Rauchgasdichte  $D_s$  über dem Raumgewicht aufgetragen ist, für alle Beispiele zu erkennen, deren Rauchgasdichte-Wert



21.12.83

3346060

24

- 28 -

unterhalb der Geraden liegen, die durch die zusatzfreien Beispiele 9 und 10 festgelegt ist.

Die Standard-Schaumstoffe (Beispiele 9 und 10) wurden hergestellt durch Polymerisation eines Gemisches aus:

- 5
- 56,2 Gew.Teilen Methacrylsäure
- 43,8 Gew.Teilen Methacrylnitril
- 0,5 Gew.Teilen Magnesium-dimethacrylat
- 0,2 Gew.Teilen Allylmethacrylat
- 10 3,0 Gew.Teilen tert. Butanol
- 1,0 Gew.Teilen Isopropanol
- 0,2 Gew.Teilen tert. Butylperpivalat
- 0,05 Gew.Teilen Dibenzoylperoxid
- 15 10 Gew.Teilen Dimethylmethanphosphonat

20 Zur Polymerisation wurden die Gemische in zugeschmolzenen Glasampullen 20 Std. auf 50°C, 3 Std. auf 60 bis 100°C, und 3 Std. auf 100°C erhitzt. Zwei Proben des Polymerisats wurden je 2 Std. auf 210°C bzw. 225°C erhitzt, wobei Schaumstoffe mit Raumgewichten von 97 bzw. 52 kg/m<sup>3</sup> entstanden.

25 Bei den Beispielen 11 bis 23 wurde in gleicher Weise gearbeitet, jedoch rauchgasmindernde Zusätze gemäß nachfolgender Tabelle 5 mitverwendet. Die Schäumtemperaturen lagen in allen Fällen zwischen 200 und 230°C. Das Raumgewicht und die Rauchgasdichte, ermittelt unter Anwendung der Meßmethodik des FAR-Tests 25.853a, sind in der Tabelle 5 gleichfalls angegeben. Die Werte sind in der Graphik aufgetragen. (MAS bedeutet das Anion der Methacrylsäure, acac das Anion des Acetylacetonats).

30

21.12.83

- 21 - 25

3346060

Beispiel	Rauchgasmindernder Zusatz	Menge (Gew. Teile)	Raum- gewicht [kg/m³]	Rauchgasdichte D <sub>s</sub>
9	ohne	-	97	73
10	ohne	-	52	39
11	Na-MAS	2	84	46
12	Na-MAS	5	85	37
13	Mg-MAS	2	76	51
14	Ca- (MAS) <sub>2</sub>	2	91	54
15	Ca- (MAS) <sub>2</sub>	5	64	37
16	Zn- (MAS) <sub>2</sub>	2	68	40
17	Zn (acac) <sub>2</sub>	2	86	55
18	Zn (acac) <sub>2</sub>	5	67	43
19	Zn-acetat	2	76	42
20	Zn-nitrat	2	33	14
21	Pb-tetraphenyl	1	73	54
22	Maleinsäure	5	44	28
23	Itakonsäure- anhydrid	5	32	26

26-

- Leerseite -

-27-

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

33 46 060  
C 08 F 20/52  
21. Dezember 1983  
4. Juli 1985

